

訂正版

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075446 A1(51) 国際特許分類⁷: C07D 307/00, 307/94, C07C 69/54,
C08F 220/26, G03F 7/039, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000794

(22) 国際出願日: 2005年1月17日 (17.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-028594 2004年2月4日 (04.02.2004) JP
特願2004-028595 2004年2月4日 (04.02.2004) JP
特願2004-303478
2004年10月18日 (18.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山 裕 (KOYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6711262 兵庫県姫路市余部区上余部500-4-24 Hyogo (JP). 井上 慶三 (INOUE, Keizo) [JP/JP]; 〒6710203 兵庫県姫路市飾東町大釜62 Hyogo (JP). 岩浜 隆裕 (IWAHAMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒6711262 兵庫県姫路市余部区上余部610-1 Hyogo (JP). 住田 真理 (SUMIDA, Mari) [JP/JP]; 〒6711234 兵庫県姫路市網干区新在家1367-21 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihiisa); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル202 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

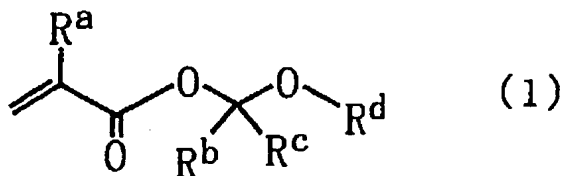
(48) この訂正版の公開日: 2005年10月6日

(15) 訂正情報:
PCTガゼットセクションIIのNo.40/2005 (2005年10月6日)を参照

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: UNSATURATED CARBOXYLIC ACID HEMIACETAL ESTER, POLYMER, AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST

(54) 発明の名称: 不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル、高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物



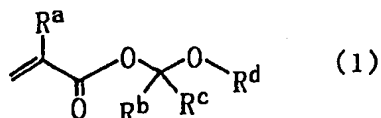
units corresponding to at least one monomer selected among monomers having a lactone skeleton, monomers having a cyclic ketone skeleton, monomers having an acid anhydride group, and monomers having an imide group [excluding the repeating units corresponding to the unsaturated carboxylic acid hemiacetal ester] and/or repeating units corresponding to at least one monomer selected among monomers having a hydroxy group, etc. When used in a photoresist, this polymer has the excellent property to release an acid.

(57) Abstract: A polymer comprising repeating units corresponding to an unsaturated carboxylic acid hemiacetal ester represented by the following formula (1): (1) (wherein R^a represents hydrogen, halogeno, C₁₋₆ alkyl, or C₁₋₆ haloalkyl; R^b represents a hydrocarbon group having a hydrogen atom in the 1-position; R^c represents hydrogen or a hydrocarbon group; and R^d represents an organic group containing a cyclic skeleton). The polymer may further contain repeating



(57) 要約:

下記式 (1)



(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す) で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し単位を含む高分子化合物。この高分子化合物は、さらに、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位〔前記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し単位を除く〕、及び／又はヒドロキシル基含有単量体等から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位を含んでもよい。この高分子化合物は、フォトレジスト用として用いた場合に優れた酸脱離性を示す。

明 細 書

不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル、高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用樹脂の単量体成分として有用な不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルとその製造法、該不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰返し単位を含む高分子化合物、該高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法に関する。

背景技術

半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調製するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーから波長 193 nm の ArF エキシマレーザーに移行しつつある。これらの KrF 又は ArF エキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーにおいて、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカ

リ現像液に対して可溶になる機能を付与するモノマーユニットとして２
ーメチルアダマンタンー２ーイル基や１ーアダマンチルー１ーメチルエ
チル基を有するユニットなどが知られている（特開平９ー７３１７３号
公報等）。しかし、これらのユニットを有する従来のフォトレジスト用
5 樹脂は、感度や現像度の点で必ずしも十分満足できるものではなかった
。また、基板密着性、耐エッチング性及び酸脱離性のバランスも十分と
は言えなかった。

発明の開示

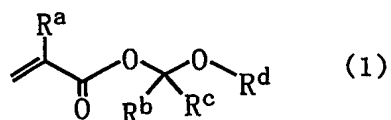
10 本発明の目的は、フォトレジスト用として用いた場合に優れた酸脱離性又は
優れた酸脱離性と基板密着性を示す高分子化合物とその単量体、該単量体の製造
法、前記高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を
用いた半導体の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、基板密着性、耐エッチング性及び酸脱離性をバランスよ
15 く備えたフォトレジスト用の高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジ
スト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法を提供すること
にある。

本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを精度よく形成できるフ
ォトレジスト用の高分子化合物、フォトレジスト用樹脂組成物、及び半
20 導体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造
を有する不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し
単位を含む高分子化合物をフォトレジスト用樹脂として用いると、優れた
酸脱離性又は優れた酸脱離性と基板密着性が発現し、微細なパターンを精
25 度よく形成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記式（１）

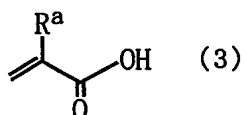


(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルを提供する。

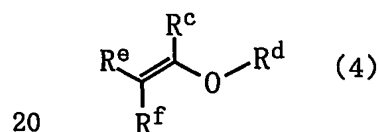
前記 R^d における環式骨格としてはラクトン骨格又は非芳香族性多環式骨格が好ましい。

本発明は、また、下記式(3)



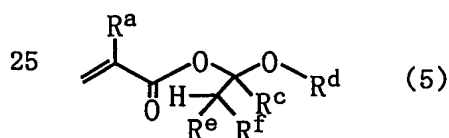
(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示す)

で表される不飽和カルボン酸を、下記式(4)



(式中、 R^e は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示し、 R^e 、 R^f はそれぞれ水素原子又は炭化水素基を示す)

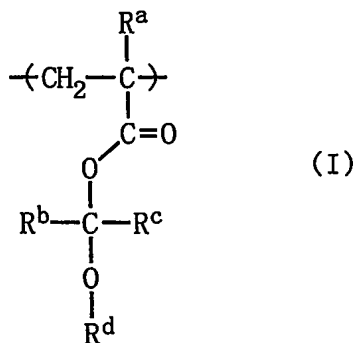
で表されるビニルエーテル化合物と反応させて、下記式(5)



(式中、 R^a 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルを得ることを特徴とする不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルの製造法を提供する。

本発明は、また、下記式 (I)



(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のハロアルキル基を示し、 R^b は 1 位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を提供する。

この高分子化合物は、さらに、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも 1 種の単量体に対応する繰り返し単位 [式 (I) で表される繰り返し単位を除く] を含んでいてもよい。また、前記高分子化合物は、さらに、ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも 1 種の単量体に対応する繰り返し単位を含んでいてもよい。

本発明は、さらに、前記の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらにまた、前記フォトレジスト用樹脂組成物を基材又は

基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

なお、本明細書におけるビニルエーテル系単量体やビニルエーテル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれるものとする。また、ヒドロキシ基等の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

本発明によれば、フォトレジスト用として用いた場合に優れた酸脱離性又は優れた酸脱離性と基板密着性を示す高分子化合物とその単量体が提供される。また、本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は酸脱離性に優れると共に、基板密着性、耐エッチング性及び酸脱離性をバランスよく発揮する。このため、半導体の製造において、微細なパターンを精度よく形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル]

本発明の不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルは、前記式(1)で表される。式(1)中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、 R^b は1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す。

前記 R^a におけるハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが含まれる。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などが挙げられる。これらの中でも、 C_{1-3} アルキル基、特にメチル基が好ましい。炭素数1～6のハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル基などのクロロアルキル基；トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオ

ロエチル基などのフルオロアルキル基（好ましくは、 C_{1-3} フルオロアルキル基）などが挙げられる。

前記 R^b における1位に水素原子を有する炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -
5 ーブチル基などのアルキル基（例えば C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-3} アルキル基）；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基（例えば3～6員のシクロアルキル基）；シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル基などのシクロアルキルアルキル基
[例えば、モノ又はジ-（3～6員シクロアルキル）- C_{1-3} アルキル基
10]；ベンジル、1-メチルベンジル、1-フェニルベンジル基などのアラルキル基（例えば、モノ又はジフェニル- C_{1-3} アルキル基）などが挙げられる。 R^b としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などの C_{1-3} アルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

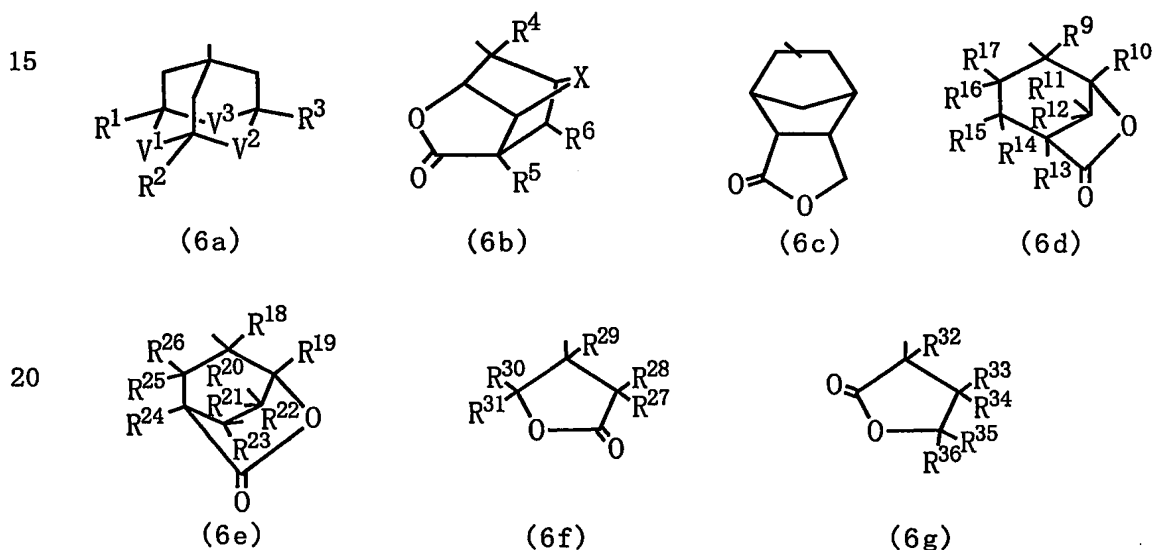
R^c における炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル
15 、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル基などのアルキル基（例えば C_{1-6} アルキル基、特に C_{1-3} アルキル基）；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基（例えば3～6員のシクロアルキル基）；フェニル基などのアリール基などが挙げられる。 R^c としては、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロ
20 ピルなどの C_{1-3} アルキル基が好ましく、特に、水素原子、メチル基が好ましい。

R^d の環式骨格を含む有機基における環式骨格として、ラクトン骨格、及びラクトン骨格以外の環式骨格が挙げられる。

ラクトン骨格には、ラクトン環（例えば、 γ -ブチロラクトン環、 δ -
25 ーバレロラクトン環、 ϵ -カプロラクトン環等）のみからなる骨格のほか、該ラクトン環に非芳香族性又は芳香族性の炭素環又は複素環が縮合

した骨格が含まれる。なかでも、ラクトン環のみからなる骨格、ラク
 トン環に非芳香族性の炭素環又は複素環（特に、非芳香族性炭素環）が縮
 合した骨格が好ましい。ラクトン骨格を構成する環は、メチル基等のア
 ルキル基（例えば、 C_{1-4} アルキル基など）、トリフルオロメチル基など
 5 のハロアルキル基（例えば、 C_{1-4} ハロアルキル基など）、塩素原子やフ
 ッ素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ
 ル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で
 保護されていてもよいメルカプト基、保護基で保護されていてもよいカ
 ルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護さ
 10 れていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。保護基と
 しては有機合成の分野で通常用いられる保護基が挙げられる。

代表的なラクトン骨格として、下記式（6a）、（6b）、（6c）、（6d
 ）、（6e）、（6f）、（6g）で表される骨格（基）が挙げられる。



[式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^9 \sim R^{36}$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子
 25 、アルキル基、ハロアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基
 、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されてい

てもよいメルカプト基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、Xはアルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は無結合を示し、 $V^1 \sim V^3$ は、同一又は異なって、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{COO}-$ を示す。但し、 $V^1 \sim V^3$ の少なくとも1つは $-\text{COO}-$ である。式(6f)において、 $R^{27} \sim R^{31}$ のうち少なくとも2つの基が結合して炭素原子又は炭素-炭素結合と共に環を形成してもよい。また、式(6g)において、 $R^{32} \sim R^{36}$ のうち少なくとも2つの基が結合して炭素原子又は炭素-炭素結合と共に環を形成してもよい]

式(6a)～(6g)中、 $R^1 \sim R^6$ 、 $R^9 \sim R^{36}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素原子などが挙げられる。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～13のアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル基などの炭素数1～13のフルオロアルキル基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の C_{1-4} アルコキシ基など)などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数1～6のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいメルカプト基としては、メルカプト基のほか、前記ヒドロキシル基と同様の保護基で保護されたメルカプト基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、 $-\text{COOR}'$ 基などが挙げられる。前記 R' は水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖

状又は分岐鎖状の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基などが挙げられる。X におけるアルキレン基としては、メチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 1 ～ 3 程度の（好ましくは 1 又は 2）のアルキレン基などが挙げられる。

- 5 $R^{2,7} \sim R^{3,1}$ のうち少なくとも 2 つの基が結合して炭素原子又は炭素-炭素結合と共に形成する環、 $R^{3,2} \sim R^{3,6}$ のうち少なくとも 2 つの基が結合して炭素原子又は炭素-炭素結合と共に形成する環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環などの脂環式炭素環（橋架け炭素環を含む）などが挙げられる。式 (6a) ～ (6g) で表される骨格を構成する環は前記のよう
10 な置換基を有していてもよい。

前記ラクトン骨格以外の環式骨格を構成する「環」には、単環又は多環の非芳香族性又は芳香族性環が含まれる。単環の非芳香族性環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環などの 3 ～ 15 員程度のシクロアルカン環等の脂環式
15 環；テトラヒドロフラン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環などの 3 ～ 15 員程度の非芳香族性複素環などが挙げられる。多環の非芳香族性環としては、例えば、アダマンタン環；ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデ
20 カン環等のノルボルナン環又はノルボルネン環を含む環；パーヒドロインデン環、デカリン環（パーヒドロナフタレン環）、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ [7. 4. 0. 0^{3,8}] トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環などの多環の芳香族縮合環が水素添加された環（好ましくは完全水素添加された環）；トリシクロ [4. 2. 2. 1^{2,5}] ウンデ
25 カン環などの 2 環系、3 環系、4 環系などの橋架け炭素環（例えば、炭素数 6 ～ 20 程度の橋架け炭素環）などが挙げられる。単環の又は多環

の芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環等の芳香族性炭素環、芳香族性複素環が挙げられる。これらの中でも、重合してフォトレジスト用樹脂として用いたときの光透過性及び耐エッチング性等の観点から、非芳香族性環が好ましく、さらに好ましくは多環の非芳香族性環であり、特に好ましくは多環の非芳香族性炭素環（橋架け炭素環）である。また、橋架け炭素環の中でも、前記ノルボルナン環又はノルボルネン環を含む環や、多環の芳香族縮合環が水素添加された環（特に完全水素添加された環）がとりわけ好ましい。従って、ラクトン骨格以外の環式骨格としては、非芳香族性環式骨格が好ましく、特に非芳香族性多環式骨格、なかでも多環の非芳香族性炭素環式骨格が好ましい。

前記ラクトン骨格以外の環式骨格を構成する環は、メチル基等のアルキル基（例えば、 C_{1-4} アルキル基など）、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基（例えば、 C_{1-4} ハロアルキル基など）、塩素原子やフッ素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。保護基としては有機合成の分野で通常用いられる保護基が挙げられる。

R^d における環式骨格を含む有機基には、下記式（2）



（式中、Aは連結基を示し、 Z^1 は環式骨格を構成する環を示す）
で表される基が含まれる。

前記Aにおける連結基としては、例えば、単結合；メチレン、メチル

メチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基；カルボニル基；酸素原子（エーテル結合； $-O-$ ）；オキシカルボニル基（エステル結合； $-COO-$ ）；アミノカルボニル基（アミド結合； $-CONH-$ ）；及びこれら5 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 10

式（１）で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルのうちラクトン骨格を含む有機基を有する化合物の代表的な例〔式（２）で表される基を含む化合物のうちラクトン骨格を有する化合物〕として以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20 [1-1] 1- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - 4-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{3,8}] ウンデカン-5-オン [Z¹=式 (6a)、A=単結合]

[1-2] 2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)]

[1-3] 2-[1-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]-6-メチ

ル-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-4] 2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -6-トリフルオロメチル-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-

5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-5] 2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -9-メチル-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-6] 6-フルオロ-2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-7] 9-カルボキシ-2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-8] 2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -9-メトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-9] 9-エトキシカルボニル-2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-10] 9-tert-ブトキシカルボニル-2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-11] 2- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] -4, 8-ジオキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-12] 4- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - 6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン [Z¹=式 (6b)、A=単結合]

[1-13] 8- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - 4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-5-オン [Z¹=式 (6c)、A=単結合]

[1-14] 9- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - 4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-5-オン [Z¹=式 (6c)、A=単結合]

10 [1-15] α- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクトン [Z¹=式 (6g)、A=単結合]

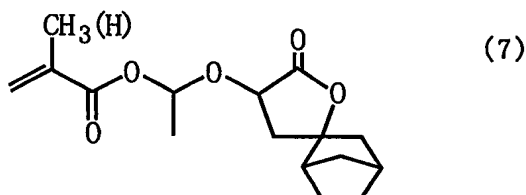
[1-16] 3- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - 2-オキソ-1-オキサスピロ [4. 5] デカン [Z¹=式 (6g)、A=単結合]

15 [1-17] α- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - γ-ブチロラクトン [Z¹=式 (6g)、A=単結合]

[1-18] α- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - α, γ, γ-トリメチル-γ-ブチロラクトン [Z¹=式 (6g)、A=単結合]

[1-19] α- [1- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ] - β, β-ジメチル-γ-ブチロラクトン [Z¹=式 (6g)、A=単結合]

[1-20] 下記式 (7) で表される化合物 [Z¹=式 (6g)、A=単結合]



[1-21] 3-[1-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]-2-オキ
ソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナン[Z¹=式(6g)、A=単結合
]

式(1)で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルのうち
5 ラクトン骨格以外の環式骨格を含む有機基を有する化合物の代表的な例
[式(2)で表される基を含む化合物のうちラクトン骨格以外の環式骨
格を含む有機基を有する化合物]として以下の化合物が挙げられるが、
これらに限定されるものではない。

[1-22] 1-(アダマンタン-1-イルオキシ)エチル(メタ)アクリ
10 レート

[1-23] 1-(アダマンタン-1-イルメトキシ)エチル(メタ)アク
リレート

[1-24] 1-[2-(アダマンタン-1-イル)エトキシ]エチル(メ
タ)アクリレート

15 [1-25] 1-[1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエトキシ
]エチル(メタ)アクリレート

[1-26] 1-(2-メチルアダマンタン-2-イルオキシ)エチル(メ
タ)アクリレート

[1-27] 1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルオキシ)エチル
20 (メタ)アクリレート

[1-28] 1-(3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルオキシ)
エチル(メタ)アクリレート

[1-29] 1-(3-カルボキシアダマンタン-1-イルオキシ)エチル
(メタ)アクリレート

25 [1-30] 1-(3,5-ジカルボキシアダマンタン-1-イルオキシ)
エチル(メタ)アクリレート

[1-31] 1 - (ノルボルナン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-32] 1 - (ノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート

5 [1-33] 1 - (2-メチルノルボルナン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-34] 1 - [1 - (ノルボルナン-2-イル) - 1-メチルエトキシ] エチル (メタ) アクリレート

10 [1-35] 1 - (3-ヒドロキシノルボルナン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-36] 1 - (3-ヒドロキシメチルノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-37] 1 - (5, 6-ジヒドロキシノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート

15 [1-38] 1 - (3-メチルノルボルナン-2-イルメトキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-39] 1 - (デカリン-1-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

20 [1-40] 1 - (デカリン-2-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-41] 1 - (5-ヒドロキシデカリン-1-イルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-42] 8-ヒドロキシメチル-4-[1-(メタ)アクリロイルオキシエトキシメチル] トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン

25 [1-43] 4-ヒドロキシメチル-8-[1-(メタ)アクリロイルオキシエトキシメチル] トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン

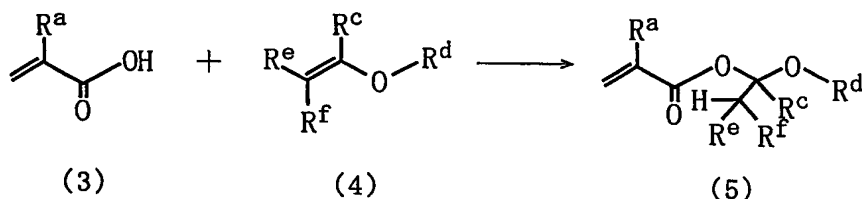
[1-44] 1 - (ボルニルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-45] 1 - (イソボルニルオキシ) エチル (メタ) アクリレート

[1-46] 3-カルボキシ-8-[1-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン

5 [1-47] 3-カルボキシ-9-[1-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン

式（１）で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルは、例えば、下記反応式に示されるように、式（３）で表される不飽和カルボン酸と式（４）で表されるビニルエーテル化合物とを、溶媒中又は無溶媒下で反応させることにより製造することができる。生成物である式（５）で表される化合物は前記式（１）で表される化合物に相当する。



オン交換樹脂を用いてもよい。また、ルイス酸を用いることもできる。さらに、上記の酸のうち塩を形成しうるものは、そのピリジニウム塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩などを使用することも可能である。これらの中でも、目的化合物の収率及び選択率の点で、特にリン酸が好ましい。

溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；N，N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

式（３）で表される不飽和カルボン酸の使用量は、式（４）で表されるビニルエーテル化合物１モルに対して、例えば０．５～５０モル程度、好ましくは０．９～１０モル程度である。酸触媒の使用量は、式（４）で表されるビニルエーテル化合物１モルに対して、例えば０．０００１～１モル程度、好ましくは０．００１～０．３モル程度である。

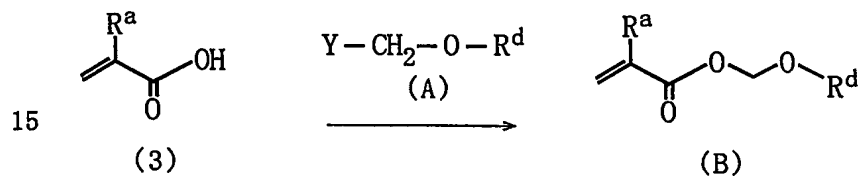
式（４）で表されるビニルエーテル化合物や反応生成物の重合を抑制するため、系内に４-メトキシフェノールなどの重合禁止剤を少量添加するのが好ましい。重合禁止剤の添加量は、式（４）で表されるビニルエーテル化合物１モルに対して、例えば０．００００１～０．０５モル程度、好ましくは０．０００１～０．０１モル程度である。

反応温度は反応原料の種類や用いる触媒の種類等によっても異なるが、通常－１０℃～１００℃、好ましくは０～６０℃程度である。

反応終了後、反応生成物は、液性調節、抽出、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

なお、式（１）で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル
 のほか、式（１）において R^b 及び R^c が何れも水素原子である化合物も
 フォトレジスト用の高分子化合物の単量体として有用である。この化合
 物に対応する繰返し単位は、高分子化合物において、酸脱離性機能や
 5 親水性機能を発揮する。このような化合物としては、前記式（１）で表
 される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルの例に対応する化合物
 ($R^b = R^c = H$ である化合物)などが挙げられる。

式（１）において R^b 及び R^c が何れも水素原子である化合物〔式（Ｂ）
 で表される化合物〕は、例えば、下記反応式に示されるように、式（
 10 ３）で表される不飽和カルボン酸と式（Ａ）で表されるハロメチルエー
 テル化合物とを塩基の存在下で反応させることにより製造することがで
 きる。

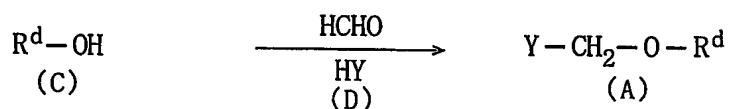


（式中、 R^a 、 R^d は前記に同じ。Yはハロゲン原子を示す）

Yにおけるハロゲン原子として、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げ
 られる。反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては前
 20 記の溶媒を使用できる。塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピ
 リジン等の有機塩基、又は水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水
 素ナトリウムなどの無機塩基を使用できる。式（３）で表される不飽和
 カルボン酸の使用量は、式（Ａ）で表されるハロメチルエーテル化合物
 1モルに対して、例えば0.5～10モル程度、好ましくは0.8～2
 25 モル程度である。塩基の使用量は、式（３）で表される不飽和カルボン
 酸1モルに対して、例えば1～5モル程度であり、大過剰量用いてもよ

い。式 (A) で表されるハロメチルエーテル化合物や反応生成物の重合を抑制するため、系内に 4-メトキシフェノールなどの重合禁止剤を少量添加してもよい。反応温度は、通常 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度である。反応終了後、反応生成物は、液性調節、抽出、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

前記式 (A) で表されるハロメチルエーテル化合物は、例えば、下記反応式に示されるように、式 (C) で表されるヒドロキシ化合物にホルムアルデヒド又はその等価物（パラホルムアルデヒド、1, 3, 5-トリオキサン等）と式 (D) で表されるハロゲン化水素とを反応させることにより製造することができる。



15 (式中、 R^{d} 、Y は前記に同じ)

式 (D) で表されるハロゲン化水素としては、例えば、塩化水素、臭化水素などが挙げられる。反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては前記の溶媒を使用できる。ホルムアルデヒド又はその等価物の使用量は、ホルムアルデヒド換算で、式 (C) で表されるヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば $0.8 \sim 10$ モル程度、好ましくは $1 \sim 1.5$ モル程度である。式 (D) で表されるハロゲン化水素の使用量は、式 (C) で表されるヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば $1 \sim 5$ モル程度であり、大過剰量用いてもよい。反応温度は、通常 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度である。反応終了後、反応生成物は、液性調節、抽出、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

[高分子化合物]

本発明の高分子化合物は、上記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルに対応する繰り返し単位（モノマー単位）、すなわち式（I）で表される単位を含んでいる。該繰り返し単位は1種であってもよく2種以上
5 上であってもよい。このような高分子化合物は、上記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルを重合に付すことにより得ることができる。

式（I）で表される繰り返し単位はヘミアセタールエステル構造を有しているため、酸脱離性機能（アルカリ可溶性機能）を有している。すなわち、露光によって光酸発生剤から発生する酸によりエステルのアルコール部分（ヘミアセタール部分）が脱離して遊離のカルボキシル基が
10 生成するため、アルカリ現像液により可溶性となる。また、ヘミアセタールエステル構造には酸素原子が3個含まれているので、従来の単なるエステル構造（酸素原子を2個含む）を有する酸脱離性ユニットよりも親水性が高く、レジスト溶媒やアルカリ現像液に対する溶解性及び濡れ
15 性が向上するという利点がある。また、式（I）で表される繰り返し単位がラクトン骨格を有している場合には、基板密着性に優れる。このような酸脱離性機能と基板密着性機能とを併有する繰り返し単位を有する高分子化合物は、従来の酸脱離性機能のみを有する繰り返し単位を含む高分子化合物と比較して、酸脱離性基の数を維持しつつ基板密着性基を
20 大幅に増やすことができるため、高度の基板密着性を達成できる点、および酸脱離性基の数及び基板密着性基の数を維持しつつ、親水性等の機能を有する繰り返し単位を導入することにより、酸脱離性、基板密着性と他の機能をともに十分備えられるという点で優れている。また、式（I）におけるR⁴が多環の非芳香族性炭素環（橋架け炭素環）を含む基
25 である場合には、高い光透過性及びドライエッチング耐性を示す。

本発明の高分子化合物は、レジストとして要求される諸機能を十分に

バランスよく具備するため、上記式（I）で表される繰り返し単位に加えて、他の繰り返し単位を有していてもよい。このような他の繰り返し単位は、該繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体を前記不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルと共重合させることにより形成できる

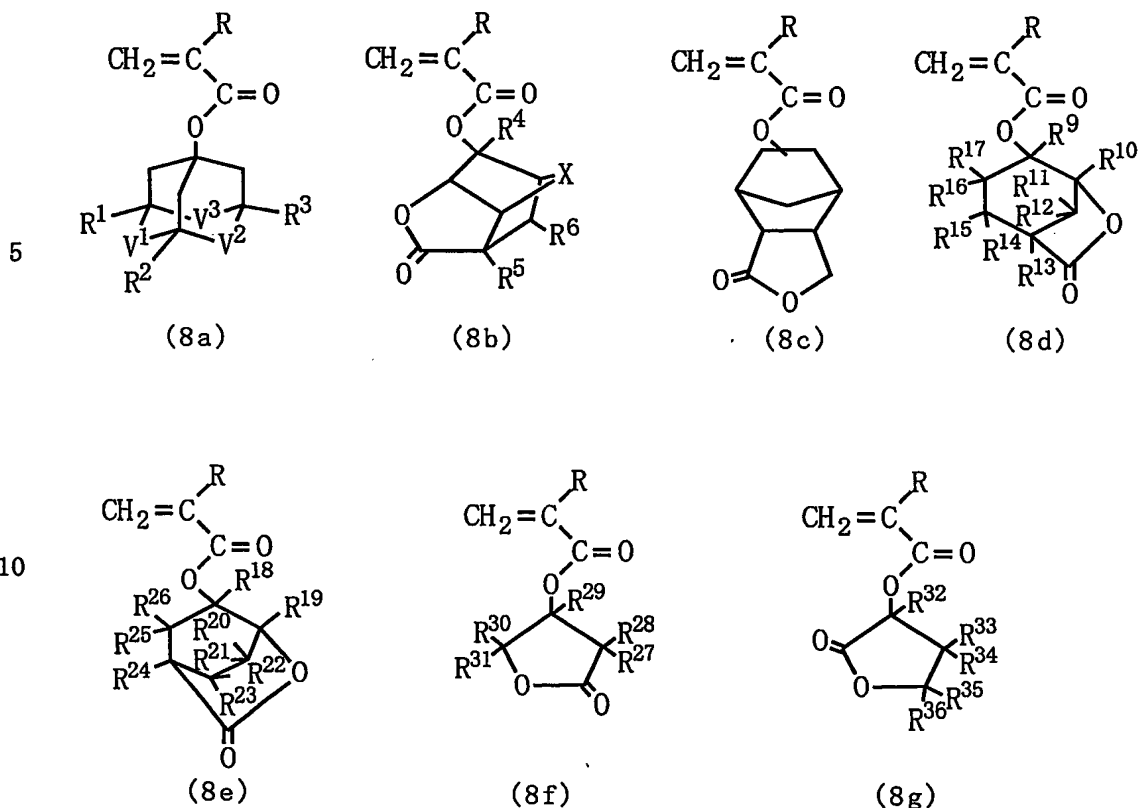
- 5。前記他の繰り返し単位としては、例えば、基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位、酸脱離性機能を高める繰り返し単位、耐エッチング性機能を高める繰り返し単位、透明性を高める繰り返し単位などが挙げられる。前記親水性機能には、レジスト溶媒やアルカリ現像液に対する溶解性を高める機能が含まれる。また、本発明の高分子化合物の調製に際しては、共重合を円滑に進行させたり、共重合体組成を均一にするために用いる単量体をコモノマーとして用いることもできる。

- 基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位は、極性基を有する重合性不飽和単量体をコモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。前記極性基として、例えば、（1）ラクトン環含有基、カルボニル基、酸無水物基、イミド基などの基、（2）保護基を有していてもよいヒドロキシル基、保護基を有していてもよいメルカプト基、保護基を有していてもよいカルボキシル基、保護基を有していてもよいアミノ基、保護基を有していてもよいスルホン酸基などの基が挙げられる。また、極性基を有する重合性不飽和単量体としては、（a）ラク
- 15 トン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体、イミド基含有単量体などの単量体、（b）ヒドロキシル基含有単量体（ヒドロキシル基が保護されている化合物を含む）、メルカプト基含有単量体（メルカプト基が保護されている化合物を含む）、カルボキシル基含有単量体（カルボキシル基が保護されている化合物を含む）、ア
- 20 ミノ基含有単量体（アミノ基が保護されている化合物を含む）、スルホン酸基含有単量体（スルホン酸基が保護されている化合物を含む）など

の単量体が例示され、それぞれ、レジストの分野で公知の化合物を使用できる。これらの単量体は1種又は2種以上組み合わせて使用できる。例えば、前記(a)に属する単量体と(b)に属する単量体とを組み合わせることにより、バランスのとれたレジスト特性を発現させることができる。

酸脱離性機能を高める繰返し単位は、例えば、(c)エステルを構成する酸素原子の隣接位に、第3級炭素を有する炭化水素基や2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基などが結合した(メタ)アクリル酸エステル誘導体、(d)エステルを構成する酸素原子の隣接位に炭化水素基(脂環式炭化水素基、脂肪族炭化水素基、これらが結合した基など)を有しており、且つ該炭化水素基に-COOR^{*}基(R^{*}は第3級炭化水素基、2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基を示す)が直接又は連結基を介して結合している(メタ)アクリル酸エステル誘導体などをモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。このような(メタ)アクリル酸エステル誘導体としてはレジストの分野で公知の化合物を使用できる。

本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル以外の重合性不飽和単量体の代表的な例として、下記式(8a)～(8g)で表される化合物が挙げられる。これらは前記ラクトン骨格含有単量体及び環状ケトン骨格含有単量体に相当する。



- 15 (式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹~R⁶、R⁹~R³⁶、X、V¹~V³は前記に同じ)

式(8a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- [2-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン (R=H又はCH₃、R¹=R²=R³=H、V¹=-CO-、V²=V³=-CH₂-)
- 20

- [2-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン (R=H又はCH₃、R¹=R²=R³=H、V²=-CO-O- (左側がR²の結合している炭素原子側)、V¹=V³=-CH₂-)
- 25

- [2-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,7-ジオキサトリシク

ロ [4. 4. 1. 1^{3,9}] ドデカン-5, 8-ジオン (R=H又はCH₃、
 R¹=R²=R³=H、V¹=-CO-O- (左側がR¹の結合している炭
 素原子側)、V²=-CO-O- (左側がR²の結合している炭素原子側
)、V³=-CH₂-)

5 [2-4] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-4, 8-ジオキサトリシク
 ロ [4. 4. 1. 1^{3,9}] ドデカン-5, 7-ジオン (R=H又はCH₃、
 R¹=R²=R³=H、V¹=-O-CO- (左側がR¹の結合している炭
 素原子側)、V²=-CO-O- (左側がR²の結合している炭素原子側
)、V³=-CH₂-)

10 [2-5] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-5, 7-ジオキサトリシク
 ロ [4. 4. 1. 1^{3,9}] ドデカン-4, 8-ジオン (R=H又はCH₃、
 R¹=R²=R³=H、V¹=-CO-O- (左側がR¹の結合している炭
 素原子側)、V²=-O-CO- (左側がR²の結合している炭素原子側
)、V³=-CH₂-)

15 式(8b)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられ
 るが、これらに限定されるものではない。

[2-6] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [4
 . 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン (=5-(メタ) アクリロイルオキ
 シ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン) (R=H又はCH₃、R⁴=

20 R⁵=R⁶=H、X=メチレン基)

[2-7] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチル-4-オキサト
 リシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、
 R⁴=CH₃、R⁵=R⁶=H、X=メチレン基)

[2-8] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-6-メチル-4-オキサト
 25 リシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、
 R⁵=CH₃、R⁴=R⁶=H、X=メチレン基)

[2-9] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-メチル-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、R⁶=CH₃、R⁴=R⁵=H、X=メチレン基)

5 [2-10] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-カルボキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、R⁴=R⁵=H、R⁶=COOH、X=メチレン基)

[2-11] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、R⁴=R⁵=H、R⁶=メトキシカルボニル基、X=メチレン
10 基)

[2-12] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-エトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、R⁴=R⁵=H、R⁶=エトキシカルボニル基、X=メチレン
基)

15 [2-13] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-9-tert-ブトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン (R=H又はCH₃、R⁴=R⁵=H、R⁶=tert-ブトキシカルボニル基、X=メチレン基)

式(8c)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-14] 8-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-5-オン (R=H又はCH₃)

[2-15] 9-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-5-オン (R=H又はCH₃)

25 式(8d)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-16] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^9=R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=H$)

5 [2-17] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=H$ 、 $R^9=CH_3$)

[2-18] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-5-メチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^9=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=H$ 、 $R^{10}=CH_3$)

10 [2-19] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 5-ジメチル-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=H$ 、 $R^9=R^{10}=CH_3$)

式 (8e) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

15 [2-20] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=H$)

[2-21] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチル-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{18}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=H$ 、 $R^{19}=CH_3$)

20 [2-22] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{19}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=H$ 、 $R^{18}=CH_3$)

25 [2-23] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 6-ジメチル-2-オキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=H$ 、 $R^{18}=R^{19}=CH_3$)

式 (8f) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-24] β - (メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = R^{28} = R^{29} = R^{30} = R^{31} = H$)

5 [2-25] β - (メタ) アクリロイルオキシ- α 、 α -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = R^{28} = CH_3$ 、 $R^{29} = R^{30} = R^{31} = H$)

[2-26] β - (メタ) アクリロイルオキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{30} = R^{31} = CH_3$ 、 $R^{27} = R^{28} = R^{29} = H$)

10

[2-27] β - (メタ) アクリロイルオキシ- α 、 α 、 β -トリメチル- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = R^{28} = R^{29} = CH_3$ 、 $R^{30} = R^{31} = H$)

[2-28] β - (メタ) アクリロイルオキシ- β 、 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{29} = R^{30} = R^{31} = CH_3$ 、 $R^{27} = R^{28} = H$)

15

[2-29] β - (メタ) アクリロイルオキシ- α 、 α 、 β 、 γ 、 γ -ペンタメチル- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{27} = R^{28} = R^{29} = R^{30} = R^{31} = CH_3$)

20 式 (8g) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-30] α - (メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{32} = R^{33} = R^{34} = R^{35} = R^{36} = H$)

[2-31] α - (メタ) アクリロイルオキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 、 $R^{32} = CH_3$ 、 $R^{33} = R^{34} = R^{35} = R^{36} = H$)

25

[2-32] α - (メタ) アクリロイルオキシ- β , β - ジメチル- γ - ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 , $R^{33} = R^{34} = CH_3$, $R^{32} = R^{35} = R^{36} = H$)

[2-33] α - (メタ) アクリロイルオキシ- α , β , β - トリメチル- γ - ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 , $R^{32} = R^{33} = R^{34} = CH_3$, $R^{35} = R^{36} = H$)

[2-34] α - (メタ) アクリロイルオキシ- γ , γ - ジメチル- γ - ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 , $R^{35} = R^{36} = CH_3$, $R^{32} = R^{33} = R^{34} = H$)

[2-35] α - (メタ) アクリロイルオキシ- α , γ , γ - トリメチル- γ - ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 , $R^{32} = R^{35} = R^{36} = CH_3$, $R^{33} = R^{34} = H$)

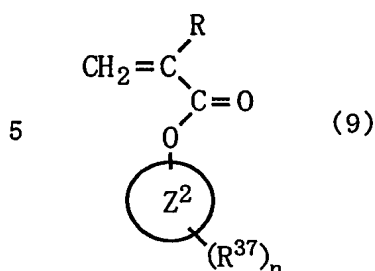
[2-36] α - (メタ) アクリロイルオキシ- β , β , γ , γ - テトラメチル- γ - ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 , $R^{33} = R^{34} = R^{35} = R^{36} = CH_3$, $R^{32} = H$)

[2-37] α - (メタ) アクリロイルオキシ- α , β , β , γ , γ - ペンタメチル- γ - ブチロラクトン ($R = H$ 又は CH_3 , $R^{32} = R^{33} = R^{34} = R^{35} = R^{36} = CH_3$)

本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル以外の重合性不飽和単量体の他の例として、無水マレイン酸、マレイミドが挙げられる。これらは前記酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体に相当する。

本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル以外の重合性不飽和単量体の他の代表的な例として、下記式(9)で表される化合物が挙げられる。これらの化合物は前記ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト

基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アミノ基含有単量体、スルホン酸基含有単量体及び環状ケトン骨格含有単量体に相当する。



(式中、環 Z^2 は炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素環を示す。R は水素原子又はメチル基を示す。R³⁷ は環 Z^2 に結合している置換基であって、同一又は異な
10 て、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、又は保護基で保護されていてもよいスルホン酸基を示す。但し、n 個の R³⁷ のうち少なくとも 1
15 つは、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、又は保護基で保護されていてもよいスルホン酸基を示す。n は 1 ～ 3 の整数を示す)

環 Z^2 における炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化水素環は単環であっても、縮合環や橋かけ環等の多環であってもよい。代表的な脂環式炭化水素環として、例
20 えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ [7. 4. 0. 0^{3, 8}] トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン環、トリシクロ [4.
25 2. 2. 1^{2, 5}] ウンデカン環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン環などが挙げられる。脂環式炭化水素環には、メチル基

等のアルキル基（例えば、 C_{1-4} アルキル基など）、トリフルオロメチル基などのハロアルキル基、フッ素原子や塩素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、オキソ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいスルホン酸基などの置換基を有していてもよい。

式（9）中、 R^{37} におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～20程度のアルキル基が挙げられる。保護基で保護されていてもよいアミノ基としては、アミノ基、置換アミノ基（例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ基等の C_{1-4} アルキルアミノ基など）などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいスルホン酸基としては、 $-SO_3R^2$ 基などが挙げられる。前記 R^2 は水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。 R^{37} における保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいメルカプト基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基は前記と同様である。

式（9）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[3-1] 1-ヒドロキシー-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン
ン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=OH$ 、 $n=1$ 、 Z^2 =アダマンタン環)

[3-2] 1, 3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマ
マンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=OH$ 、 $n=2$ 、 Z^2 =アダマンタン
環)

[3-3] 1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマン
5 タン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=COOH$ 、 $n=1$ 、 Z^2 =アダマンタン環
)

[3-4] 1, 3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダ
マンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=COOH$ 、 $n=2$ 、 Z^2 =アダマン
タン環)

10 [3-5] 1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイル
オキシアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=OH$ 、 $COOH$ 、 $n=2$
、 Z^2 =アダマンタン環)

[3-6] 1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキ
シアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=t$ -ブトキシカルボニル基、
15 $n=1$ 、 Z^2 =アダマンタン環)

[3-7] 1, 3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-(メタ)アク
リロイルオキシアダマンタン [$R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=t$ -ブトキシカ
ルボニル基、 $n=2$ 、 Z^2 =アダマンタン環]

[3-8] 1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-(メタ)
20 アクリロイルオキシアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=OH$ 、 t -
ブトキシカルボニル基、 $n=2$ 、 Z^2 =アダマンタン環)

[3-9] 1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(
メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{37}=2$ -
テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=1$ 、 Z^2 =アダマンタン
25 環)

[3-10] 1, 3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)

－ 5 －（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン（ $R = H$ 又は CH_3 、 $R^{3'7} = 2$ －テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n = 2$ 、 $Z^2 =$ アダマンタン環）

5 [3-11] 1－ヒドロキシ－3－（2－テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）－5－（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン（ $R = H$ 又は CH_3 、 $R^{3'7} = OH$ 、2－テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n = 2$ 、 $Z^2 =$ アダマンタン環）

また、前記カルボキシル基含有単量体として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などを使用することもできる。

10 高分子化合物の酸脱離性機能を高めるために用いられる重合性不飽和単量体の代表的な例として、例えば、1－[1－（メタ）アクリロイルオキシ－1－メチルエチル] アダマンタン、2－（メタ）アクリロイルオキシ－2－メチルアダマンタン、2－（メタ）アクリロイルオキシ－2－エチルアダマンタン、2－[1－（メタ）アクリロイルオキシ－1－メチルエチル] ノルボルナン、2－（メタ）アクリロイルオキシ－2－メチルノルボルナン、1－[1－（メタ）アクリロイルオキシ－1－メチルエチル] シクロヘキサン、1－（メタ）アクリロイルオキシ－1－メチルシクロヘキサン、3－[1－（メタ）アクリロイルオキシ－1－メチルエチル] テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン
15 、（メタ）アクリル酸 t －ブチル、1－（ t －ブトキシカルボニル）－3－（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、2－（ t －ブトキシカルボニル）－5又は6－（メタ）アクリロイルオキシノルボルナン、及びこれらの類縁体（メチル基の代わりにエチル基等の他のアルキル基やトリフルオロメチル基等のハロアルキル基が結合している化合物等）な
20 どが挙げられる。

なお、上記式（8a）～（8g）、（9）で表される各単量体における（

メタ) アクリロイルオキシ基をビニル基 (1-メチルビニル基、クロチル基等の置換基を有するビニル基を含む) に置き換えた対応するビニルエーテル化合物を本発明の高分子化合物の単量体成分として用いることもできる。

- 5 本発明の高分子化合物において、式 (I) で表される繰り返し単位の割合は特に限定されないが、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、一般には1~100モル%、好ましくは10~90モル%、さらに好ましくは30~80モル%程度である。ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位 [式
- 10 (I) で表される繰り返し単位を除く] の割合は、0~95モル%、好ましくは0~60モル%、さらに好ましくは10~40モル%程度である。ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも1種の単量体に対応する繰り返し単位の割合は、0~95モル%、好ましくは5~90モル%、さらに好ましくは10~50モル%程度である。
- 15

- 本発明の高分子化合物を得るに際し、モノマー混合物の重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合など、アクリル系ポリマー等を製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる
- 20 が、特に、溶液重合が好適である。さらに、溶液重合のなかでも滴下重合が好ましい。滴下重合は、具体的には、例えば、(i) 予め有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製し、一定温度に保持した有機溶媒中に前記単量体溶液と重合開始剤溶液とを各々滴下する方法、(ii) 単量体と重合開始剤とを有機溶媒に溶解した混合溶液を、一定温度に保持した有機溶媒中に滴下する方法、(iii) 予め有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解し
- 25

た重合開始剤溶液とをそれぞれ調製し、一定温度に保持した前記単量体溶液中に重合開始剤溶液を滴下する方法などの方法により行われる。

重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル（ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等グリコールエーテル類などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど）、エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類など）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、アミド（N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノールなど）、炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など）、これらの混合溶媒などが挙げられる。また、重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。重合温度は、例えば30～150℃程度の範囲で適宜選択できる。

重合により得られたポリマーは、沈殿又は再沈殿により精製できる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、また混合溶媒であってもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、エ

ーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化水素（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒との比率は、例えば前者／後者（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明の高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-（4-メチルフェニル）スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1，2，3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1，

3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノ

5 ンなど）、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位（繰り返し単位）の比率などに応じて適

10 宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂な

15 ど）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

20 このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布

25 は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手

段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.01～20 μm、好ましくは0.05～2 μm程度である。

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂、Kr₂、KrAr、Ar₂など）などが使用される。露光エネルギーは、例えば0.1～1000 mJ/cm²程度である。

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物の酸脱離性基を有するモノマー単位（アルカリ可溶性ユニット）のカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

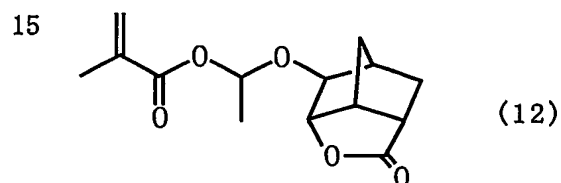
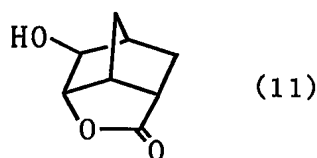
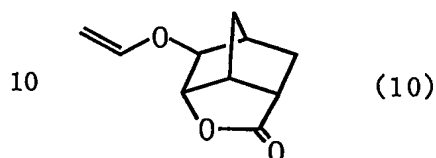
実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

製造例 1

下記式（10）で表される2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン21.3 g（0.118 mol）、メタクリル酸50.8 g（0.59 mol）、リン酸120 mg（1.2 mmol）、4-メトキシフェノール15 mg（0.12 mmol）、トルエン210 mlの混合物を4つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、20℃で6時間攪拌した。反応終了後、反応液を10重量%炭酸ナトリウム水溶液200 mlで2回、10重量%食塩水200 mlで1回洗浄し、有機層を減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式（12）で表される2-（1-メタクリロイ

ルオキシエトキシ) - 4 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン - 5 - オン 25. 5 g (96 mmol、収率 81%) を得た。この物質は 2 つの異性体の混合物で、存在比は約 1 : 1 であった。なお、式 (10) で表される 2 - ビニルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン - 5 - オンは、下記式 (11) 表される 2 - ヒドロキシ - 4 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン - 5 - オンとプロピオン酸ビニルから、特開 2003 - 73321 号公報に記載の方法を用いて合成し、蒸留精製したものを用いた。



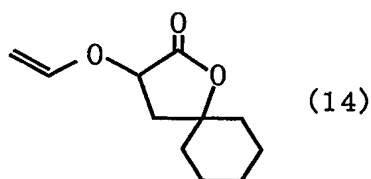
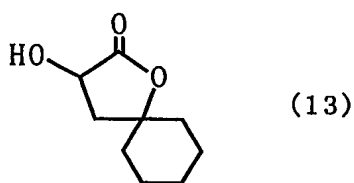
[2 - (1 - メタクリロイルオキシエトキシ) - 4 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン - 5 - オンのスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.40-1.44(m, 3H), 1.56-1.63(m, 2H), 1.95(s, 3H), 1.97-2.08(m, 2H), 3.13-3.16(m, 1H), 3.59(m, 0.5H), 3.67(m, 0.5H), 4.49(d, 0.5H), 4.57(d, 0.5H), 5.62(m, 1H), 6.05(m, 1H), 6.14(m, 1H)

25 製造例 2

Dean-Stark装置、温度計を備えた反応容器に、下記式 (13) で表さ

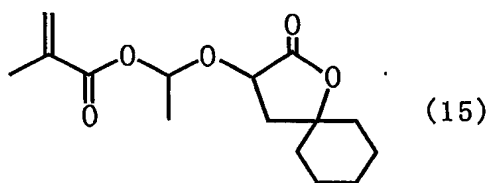
れる 3-ヒドロキシ-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オン 85 g (500 mmol)、炭酸ナトリウム 31.8 g (300 mmol)、トルエン 600 ml を入れ、窒素雰囲気下、撹拌しつつ 100℃ に加熱した。反応容器に $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ [ジ- μ -クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)] 3.36 g (5 mmol) を入れ、さらにプロピオン酸ビニル 100 g (1 mol) を 2 時間かけて滴下しつつ、加熱還流させることで、共沸脱水しながら反応させた。滴下終了後、さらに 3 時間反応を続けた。反応終了後、反応液を放冷し、700 ml の水で洗浄し、減圧濃縮した。濃縮残渣を蒸留精製し、下記式(14)で表される 3-ビニロキシ-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オンの無色透明液体 22.5 g (114 mmol、23%) を得た。なお、式(13)で表される 3-ヒドロキシ-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オンは、シクロヘキサノールとアクリル酸メチルから、文献[Chem. Commun., 7, 613-614(2000)]に記載の方法により合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したものを用いた。



[3-ビニロキシ-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.35-1.89(m, 10H), 2.04(dd, 1H), 2.50(dd, 1H), 4.20(dd, 1H), 4.42(dd, 1H), 4.65(t, 1H), 6.48(q, 1H)

得られた 3-ビニロキシ-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オン 17.1 g (87 mmol)、メタクリル酸 37.4 g (435 mmol)、リン酸 0.85 g (8.7 mmol)、4-メトキシフェノール 17.1 mg (0.14 mmol)、トルエン 170 ml の混合物を反応容器に入れ、乾燥空気雰囲気下、50℃で4.5時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 170 ml、10重量%炭酸ナトリウム水溶液 170 ml (2回)、水 170 ml で順次洗浄し、有機層を減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式 (15) で表される 3-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オン [= 3-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.5]デカン] の無色液体 17.3 g (61 mmol、収率 70%) を得た。この物質は異性体 A、異性体 B の混合物であり、その存在比はおおよそ A : B = 3 : 1 であった。



[3-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オンのスペクトルデータ]

異性体 A

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.34-1.84(m, 13H), 1.92-1.97(m, 4H), 2.40(dd, 1H), 4.76(t, 1H), 5.64(m, 1H), 6.16(m, 1H), 6.28(q, 1H)

異性体 B

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.35-1.86 (m, 13H), 1.94-1.99 (m, 4H), 2.53 (dd, 1H), 4.63 (t, 1H), 5.64 (m, 1H), 6.09 (q, 1H), 6.21 (m, 1H)

製造例 3

アダマンタンエタノール 43.2 g、プロピオン酸ビニル 48.1 g、炭酸ナトリウム 15.3 g、トルエン 120 ml、ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) 1.62 g の混合物を 4 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、100℃で加熱しつつ、4 時間攪拌した。反応液中の沈殿を濾別し、濾液を減圧濃縮した。濃縮物を減圧蒸留精製し、下記式(16)で表される 2-(アダマンタン-1-イル)エチルビニルエーテル 34.8 g を得た。



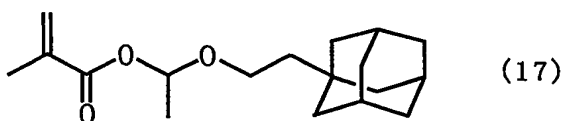
[2-(アダマンタン-1-イル)エチルビニルエーテルのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.46 (t, 2H), 1.53 (d, 6H), 1.62-1.72 (m, 6H), 1.95 (m, 3H), 3.73 (t, 2H), 3.96 (m, 1H), 4.16 (m, 1H), 6.46 (m, 1H)

製造例 4

2-(アダマンタン-1-イル)エチルビニルエーテル 32.8 g、メタクリル酸 68.4 g、リン酸 0.16 g、4-メトキシフェノール 0.164 g、トルエン 290 ml の混合物を 4 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、20℃で 6 時間攪拌した。反応終了後、反応液を 10 重量%炭酸ナトリウム水溶液 500 ml で 2 回、10 重量%食塩水 500 ml で 1 回洗浄し、有機層を減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式(17)で表される 1-[2-(アダマンタン-1-イル)エトキシ]エチル(メタ)アクリレート 38

6 g を得た。

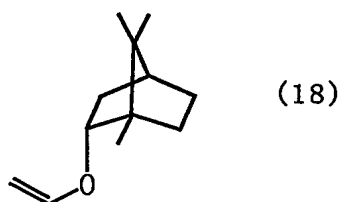


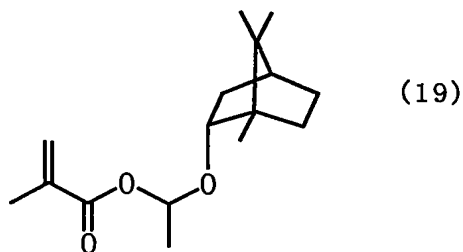
- 5 [1 - [2 - (アダマンタン-1-イル) エトキシ] エチル (メタ) アクリレート] のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.37-1.41 (m, 2H), 1.43 (d, 3H), 1.50 (d, 6H), 1.60-1.71 (m, 6H), 1.93 (m, 3H), 1.96 (m, 3H), 3.53 (m, 1H), 3.72 (m, 1H), 5.60 (m, 1H), 5.97 (m, 1H), 6.16 (m, 1H)

10 製造例 5

下記式 (18) で表されるボルニルビニルエーテル 18.0 g (0.1 mol)、メタクリル酸 43.0 g (0.5 mol)、リン酸 98 mg (1 mmol)、4-メトキシフェノール 12 mg (0.1 mmol)、トルエン 180 ml の混合物を 4 つのフラスコに入れ、窒素雰囲気下、20℃で6時間撹拌した。反応終了後、反応液を 10 重量%炭酸ナトリウム水溶液 200 ml で 2 回、10 重量%食塩水 200 ml で 1 回洗浄し、有機層を減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記式 (19) で表される 1 - (ボルニルオキシ) エチルメタクリレート 22.8 g (85 mmol, 収率 85%) を得た。
 20 。なお、ボルニルビニルエーテルは、(一) -ボルネオールとプロピオン酸ビニルから、特開 2003-73321 号公報に記載の方法を用いて合成し、蒸留精製したものを用いた。





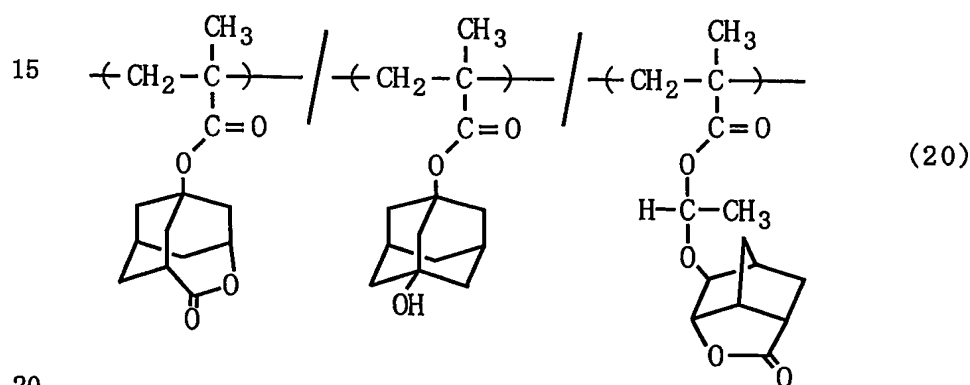
[1 - (ボルニルオキシ) エチルメタクリレートのスเปクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.80-0.84(m, 9H), 0.86(d, 1H), 1.18-1.27(m, 2H), 1.42-1.45(d, 3H), 1.57-1.70(m, 2H), 1.94(s, 3H), 1.95-1.99(m, 1H), 2.05-2.20(m, 1H), 3.79-3.82(m, 1H), 5.56(m, 1H), 5.97-6.00(m, 1H), 6.12(m, 1H)

10

実施例 1

下記構造の樹脂の合成



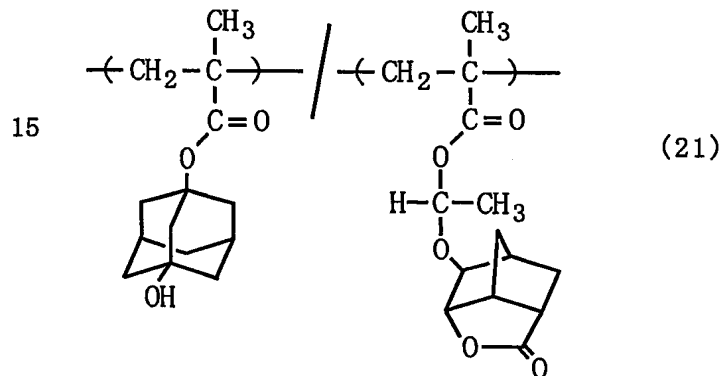
攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン 4.93 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.

25

66 g、2-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン5.41 gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(開始剤;和光純薬工業製、商品名「V-601」)0.60 gを、PGMEAとPGMEそれぞれ34.2 gの混合溶液とし、これらを4時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成した。得られた反応液をヘプタン733 gと酢酸エチル81 gの混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物13.8 gを得た。得られたポリマーの重量平均分子量(M_w)は9800、分子量分布(M_w/M_n)は1.88であった(GPC測定値、ポリスチレン換算)。

実施例2

下記構造の樹脂の合成



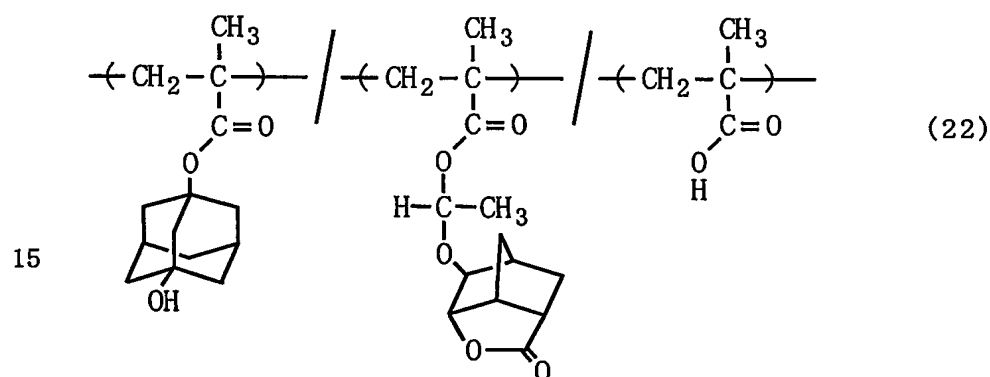
20 攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)をそれぞれ16.5 g導入し、85℃に昇温後、1-ヒドロキシー-3-メタクリロイルオキシアダマンタン4.13 g、2-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン10.87 gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチル

25

プロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」)
 0.60 g を、PGMEA と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液と
 し、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた
 反応液をヘプタン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈
 殿したポリマーをヌツチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で
 乾燥し、目的物 13.5 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量
 (M_w) は 10100、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.90 であった (G
 P C 測定値、ポリスチレン換算)。

実施例 3

10 下記構造の樹脂の合成

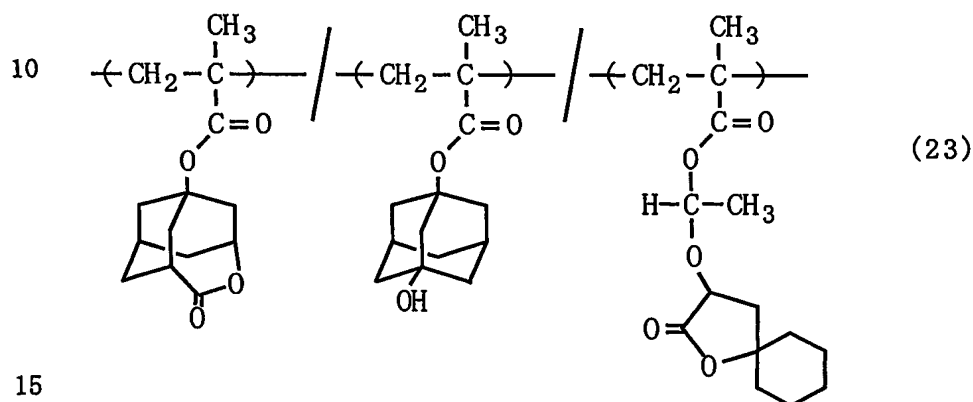


攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラ
 スコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGM
 20 EA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれ
 ぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-ヒドロキシー-3-メタク
 リロイルオキシアダマンタン 4.44 g、2-(1-メタクリロイルオ
 キシエトキシ)-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-
 5-オン 10.02 g、メタクリル酸 0.54 g と、ジメチル-2,2
 25'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製
 、商品名「V-601」) 0.60 g を、PGMEA と PGME それぞ

れ 3 4. 2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後
2 時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 7 3 3 g と酢酸エチル 8 1
g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得
られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 1 3. 5 g を得た。得られた
5 ポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 1 0 0 0 0、分子量分布 (M_w/M_n) は 1. 9 0 であった (GPC 測定値、ポリスチレン換算)。

実施例 4

下記構造の樹脂の合成



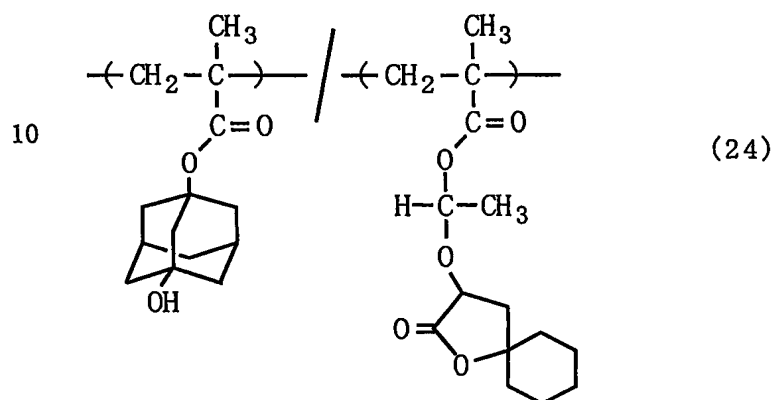
15 攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 1 6. 5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-
20 4-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{3,8}] ウンデカン-5-オン 4. 8 8 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4. 6 1 g、3-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-1-オキサスピロ [4. 5] デカン-2-オン 5. 5 1 g と、ジメチル-2, 2'-ア
ゾビス (2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品
25 名「V-601」) 0. 6 0 g を、PGMEA と PGME それぞれ 3 4. 2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間

熟成した。得られた反応液をヘキサン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 12.6 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 9900、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.91 であった (GPC 測定値、ポリスチレン換算)。

5 91 であった (GPC 測定値、ポリスチレン換算)。

実施例 5

下記構造の樹脂の合成



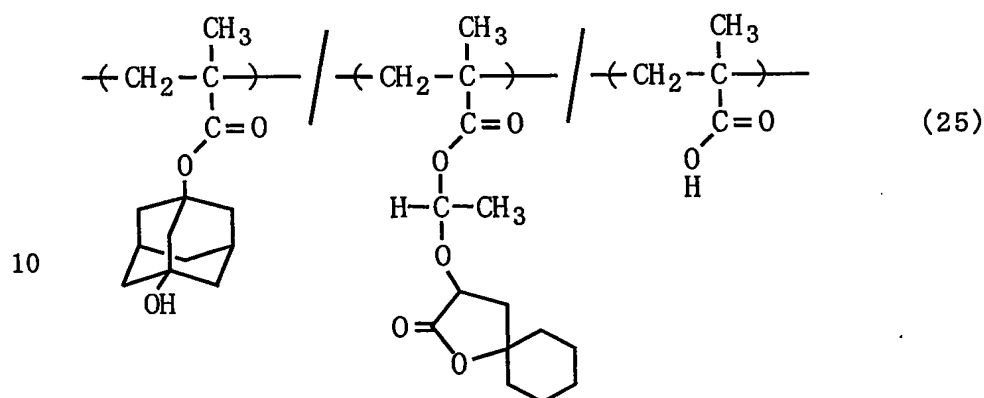
15 攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-ヒドロキシー-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 3.96 g、3-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オン 11.04 g と、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」) 0.60 g を、PGMEA と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた反応液をヘキサ

25 ン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物

12.8 gを得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は9800、分子量分布 (M_w/M_n) は1.89であった (GPC測定値、ポリスチレン換算)。

実施例6

5 下記構造の樹脂の合成



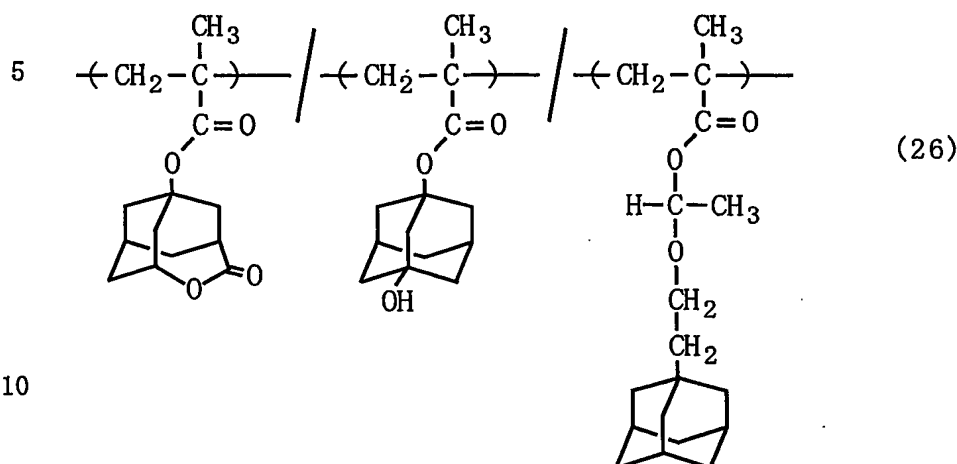
攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ16.5 g導入し、85℃に昇温後、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン4.27 g、3-(1-メタクリロイルオキシエトキシ)-1-オキサスピロ[4.5]デカン-2-オン10.21 g、メタクリル酸0.52 gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」) 0.60 gを、PGMEAとPGMEそれぞれ34.2 gの混合溶液とし、これらを4時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成した。得られた反応液をヘキサン733 gと酢酸エチル81 gの混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌツチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物12.5 gを得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は10100、分子量分布 (M_w/M_n) は1.88で

25

あった（GPC測定値、ポリスチレン換算）。

実施例 7

下記構造の樹脂の合成



攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン 4.77 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.50 g、1-[2-(アダマンタン-1-イル)エトキシ]エチルメタクリレート 5.74 g と、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)（開始剤；和光純薬工業製、商品名「V-601」）0.60 g を、PGMEA と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌツチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 13.5 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は 9300、分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.92 であった（GPC

15

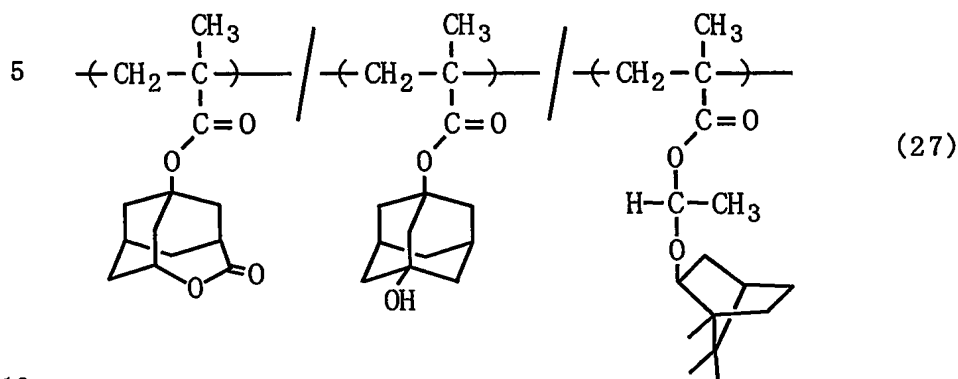
20

25

C測定値、ポリスチレン換算)。

実施例 8

下記構造の樹脂の合成



攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) をそれぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ-

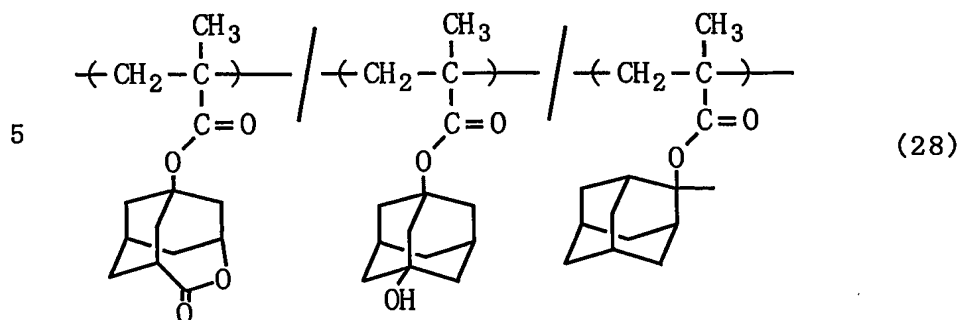
15 4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン 4.93 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.66 g、1-(ボルニルオキシ)エチルメタクリレート 5.41 g と、ジメチル-2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、商品名「V-601」) 0.60 g を、PGMEA

20 と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを4時間かけて滴下した。滴下後2時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 733 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌツチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 13.2 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 9400、分子量

25 分布 (M_w/M_n) は 1.90 であった (GPC測定値、ポリスチレン換算)。

比較例 1

下記構造の樹脂の合成



10 攪拌機、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラ
 スコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGME
 A）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）をそれ
 ぞれ 16.5 g 導入し、85℃に昇温後、1-メタクリロイルオキシ
 4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン 5.
 16 g、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.
 15 87 g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 4.97
 g と、ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（
 開始剤；和光純薬工業製、商品名「V-601」）0.60 g を、PG
 ME A と PGME それぞれ 34.2 g の混合溶液とし、これらを 4 時間
 かけて滴下した。滴下後 2 時間熟成した。得られた反応液をヘプタン 7
 20 33 g と酢酸エチル 81 g の混合液中に滴下し、沈殿したポリマーをヌ
 ッチェにて回収した。得られたポリマーを減圧下で乾燥し、目的物 13.
 5 g を得た。得られたポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は 9800、
 分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.88 であった（GPC 測定値、ポリスチ
 レン換算）。

25 評価試験

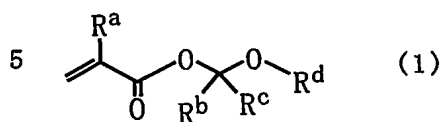
上記実施例及び比較例で得られた各ポリマーについて、該ポリマー 100 重量

部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 10 重量部とを溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) と混合して、ポリマー濃度 17 重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。この組成物をシリコンウエハー上にスピナーコーティング法により塗布し、厚み 1.0 μm の感光層を形成した。ホットプレートにより温度 100℃で 150 秒間プリベークした後、波長 247 nm の KrF エキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量 30 mJ / cm^2 で露光した後、温度 100℃で 60 秒間ポストベークした。

次いで、0.3 M のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により 60 秒間現像し、純水でリンスした。その結果、実施例のポリマーを用いた場合は何れも、0.20 μm のライン・アンド・スペースパターンが鮮明に精度よく得られたが、比較例のポリマーを用いた場合には、該パターンの精度は悪く鮮明さに欠けていた。

請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)

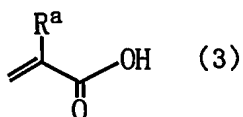


(式中、R^aは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示し、R^bは1位に水素原子を有する炭化水素基を示し、R^cは水素原子又は炭化水素基を示し、R^dは環式骨格を含む有機基を示す)

で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル。

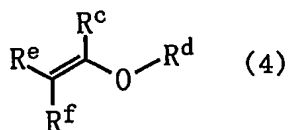
2. R^dにおける環式骨格がラクトン骨格又は非芳香族性多環式骨格である請求の範囲第1項記載の不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステル。

15 3. 下記式 (3)



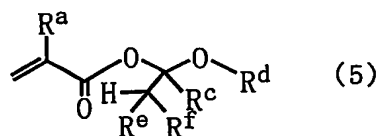
(式中、R^aは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のハロアルキル基を示す)

で表される不飽和カルボン酸を、下記式 (4)



(式中、R^aは水素原子又は炭化水素基を示し、R^dは環式骨格を含む有機基を示し、R^b、R^cはそれぞれ水素原子又は炭化水素基を示す)

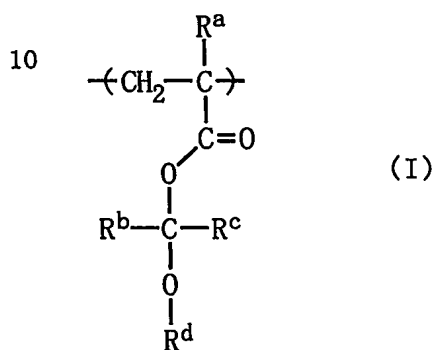
で表されるビニルエーテル化合物と反応させて、下記式 (5)



5 (式中、 R^a 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

で表される不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルを得ることを特徴とする不飽和カルボン酸ヘミアセタールエステルの製造法。

4. 下記式 (I)



(式中、 R^a は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 1～6 のハロアルキル基を示し、 R^b は 1 位に水素原子を有する炭化水素基を示し、 R^c は水素原子又は炭化水素基を示し、 R^d は環式骨格を含む有機基を示す)

20 で表される繰り返し単位を含む高分子化合物。

5. さらに、ラクトン骨格含有単量体、環状ケトン骨格含有単量体、酸無水物基含有単量体及びイミド基含有単量体から選択された少なくとも 1 種の単量体に対応する繰り返し単位 [式 (I) で表される繰り返し単位を除く] を含む請求の範囲第 4 項記載の高分子化合物。

25 6. さらに、ヒドロキシル基含有単量体、メルカプト基含有単量体及びカルボキシル基含有単量体から選択された少なくとも 1 種の単量体に

対応する繰り返し単位を含む請求の範囲第4項又は第5項記載の高分子化合物。

7. 請求の範囲第4項～第6項の何れかの項に記載の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

- 5 8. 請求の範囲第7項記載のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D307/00, 307/94, C07C69/54, C08F220/26, G03F7/039,
H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D307/00, 307/94, C07C69/54, C08F220/26, G03F7/039,
H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-363225 A (Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), & EP 1262830 A1 04 December, 2002 (04.12.02), & US 2002-177068 A 28 November, 2002 (28.11.02)	1-8
X	JP 2000-187327 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Particularly, example 6 (Family: none)	1-8
X	JP 2001-188346 A (JSR Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Particularly, synthesis example 9 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 February, 2005 (21.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-221526 A (NEC Corp.), 26 August, 1997 (26.08.97), Particularly, Claim 1; examples 6, 11, 12 & US 5994025 A 26 August, 1997 (26.08.97)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D307/00, 307/94, C07C69/54, C08F220/26, G03F7/039, H01L21/027		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D307/00, 307/94, C07C69/54, C08F220/26, G03F7/039, H01L21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-363225 A (コリア クノホ ペトロケミカル カンパニー リミテッド) 2002.12.18 & EP 1262830 A1, 2002.12.04, & US 2002-177068 A, 2002.1.28	1-8
X	JP 2000-187327 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.07.04, 特に実施例 6 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2001-188346 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.10, 特に合成例 9 (ファミリーなし)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21.02.2005	国際調査報告の発送日 08.3.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中木 亜希 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

